

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58006970 A**

(43) Date of publication of application: **14.01.83**

(51) Int. Cl.

C23C 11/08
B23P 15/28

(21) Application number: **56106054**

(22) Date of filing: **06.07.81**

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor: **NAKANO MINORU**
FUJIMORI NAOHARU
SHII AKIRA

(54) COATED SINTERED HARD ALLOY MEMBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a coated sintered hard alloy member for a tool, etc. with enhanced wear resistance by using TiC and Ti(BN) layers as inner layers for an alumina layer and specifying the ratio between B and N of the Ti(BN) layer.

CONSTITUTION: This coated sintered hard alloy member has an outer layer of alumina, an intermediate layer of Ti(BN) and an inner layer of TiC, and when the Ti(BN) is

represented by $Ti(B_xN_{1-x})_z$, the values of x and z are specified to $0.12 \leq x \leq 0.8$ and $1.02 \leq z \leq 21.7$. The alumina layer, the Ti(BN) layer and the TiC layer are formed in $0.5W5\mu m$, $0.2W3\mu m$ and $0.5W9\mu m$ thickness, respectively. By specifying the values of x and z of the $Ti(B_xN_{1-x})_z$, a fine-grain alumina layer is formed on the Ti(BN) layer. This alumina layer has high bonding strength, superior wear resistance and toughness. By the thickness structure of the layers optimum cutting performance as a tool is obtd.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭60-37189

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和60年(1985)8月24日

C 23 C 16/30
// B 23 P 15/28

8218-4K
8308-3C

発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 被覆超硬合金部材

①特 願 昭56-106054

③公 開 昭58-6970

②出 願 昭56(1981)7月6日

④昭58(1983)1月14日

②発 明 者 中 野 稔 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

②発 明 者 藤 森 直 治 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

②発 明 者 土 居 陽 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

①出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

④代 理 人 弁理士 上代 哲司

審 査 官 木 梨 貞 男

⑥参考文献 特開 昭54-41211 (J P, A)

1

2

⑦特許請求の範囲

1 外層をアルミナ、中間層硼窒化チタン、内層が炭化チタンを被覆した超硬合金において、該硼窒化チタンを、 $Ti(BxN_{1-x})_z$ で表わした場合、 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 、 $1.0 \leq z \leq 1.7$ であり、該硼窒化チタンの結晶構造が TiB_2 タイプであつて膜厚が $1.0 \sim 3 \mu$ 、アルミナ層が $0.5 \sim 5 \mu$ 、炭化チタンが $0.5 \sim 9 \mu$ であることを特徴とする被覆超硬合金部材。

発明の詳細な説明

超硬合金にアルミナ被覆したいわゆるアルミナコーティング工具は市場の切削速度の高速化にともない主力工具として広く使用されている。

アルミナコーティング工具はアルミナの持つ高い耐摩耗性と母材超硬合金の靱性を併せ持つ現在まででは最も合理的な考え方の工具と言える。

しかし超硬合金に直接アルミナを被覆した場合種々問題があり、IV a, V a, VI a族元素の炭化物、窒化物で被覆した後、その外層にアルミナを被覆するという考え方が優れていると言える。(特公昭53-13201号公報)。

工業的にはTiの炭化物や窒化物を使用することが通常行われる化学蒸着法(以下CVDと略

す)を用いる場合には特に有効と考えられる。なぜならTiは供給源として $TiCl_4$ という安価で気化点の物質があるからである。

TiCを内層として使用しこれにアルミナを被覆する場合、酸化雰囲気曝されるところから、特に被覆初期においてTiCが部分的に侵され、アルミナとTiCの界面強度は低下すると考えられる。

一方TiNを被覆した場合にはTiNの耐酸化性はTiCに比して優れているので界面が強いがTiNの高温での硬度は低いため、アルミナがはがれた部分での摩耗の進行は著しく汎用工具としての性能は十分とは言えない。

以上のような理由に鑑みてTi(CN)を内層として被覆した後アルミナを被覆するという提案もある(特開昭52-96911号公報)。しかしこの提案は所詮上述のTiCとTiNの中間的な考え方を示しているに過ぎない。

発明者は、アルミナの持つ高い耐摩耗性を最下限に引き出し得る内層構造について種々検討し本発明を得るに至った。

本発明はTiCと硼窒化チタン層の2層をアルミナ層の内層とすることに特徴がある。

硼窒化チタン層は、高温硬度が高いため1000°C

3

付近の切削工具刃先がさらされる温度においては、 Al_2O_3 層直下の領域での微小な塑性変形が少なく、 Al_2O_3 層の損傷が極小に抑えることが出来る。さらに、硼窒化チタン層は耐酸化性に優れており、アルミナ層を被覆する場合には好適な下地物質と云える。さらに、

しかし、硼窒化チタンを超合金に直接被覆した場合、超合金が主として炭化物で構成されているために接着力としては十分でない。超合金に直接隣接する層としてはTiCが最も適している。このように超合金にTiCを被覆しさらに硼窒化チタンを被覆すれば、さらに外層にアルミナ被覆した場合最も強固な接着度で切削性能が優れた組み合わせができると言える。

しかし本発明の構造においても実際の切削加工において最適な性能とするにはそれぞれの層厚はきわめて厳密に決定されなくてはならない。

TiCは超合金との接着のために重要であるので 0.5μ あればその効果を表わすが、 9μ を越えると工具全体の強度の低下をきたし欠損しやすくなるので $0.5\mu \sim 9\mu$ がよい。

Al_2O_3 は 0.5μ 以下では耐摩耗性の向上は望めず 5μ 以上では欠損しやすくなり工具としての汎用性を損う。

硼窒化チタンは、TiNのNを一部をBで置換したもので、 $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_{1.0}$ と考えられる。Bは BCl_3 で供給され、B含有量は BCl_3 供給量と共に増加するが $x=0.3$ を越える組成ではTi(BN)中に固溶せず、即ち、 $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_{1.0}$ 膜質の特徴は、Bの固溶化による高温硬度の向上にあり、 TiB_2 は高温硬度が優れるも耐酸化性に劣りコーティング膜として好ましくない。

膜質の硬度特性を改善するためにB量を増すと TiB_2 と TiBN の混相組織となり、かような組成、組織の異なる膜質上ではその上層の Al_2O_3 の核生成、成長が不均一となり、 Al_2O_3 膜の密着性、強度不足をきたす。

このため、B含有量は $x=0.3$ が限度であつて、又、B含有量の多い組成で膜厚が 1μ を越えると、混相組織のため成長速度が異なるためこのような硼窒化チタンの表面性状は極めて不適合であつて、 Al_2O_3 下地組織としては不適である。

このような理由で、硼窒化チタン中のB含有量には上限があり、B量は 0.3 を越えないのがよい

4

とされてきた。

しかし本発明はこのような常識に反してB量を高めて高温硬度、耐酸化性に優れ、かつ均一な Al_2O_3 粒核生成、成長しうる硼窒化チタンが下記の条件下においてのみ生成し得ることを見出したものである。

$$Z_B = \{ \text{BCl}_3 / (\text{BCl}_3 + \text{TiCl}_4) \}$$

$$Z_N = \{ \text{N}_2 / (\text{H}_2 + \text{N}_2) \}$$

$$X_z = \{ Z_B \cdot Z_N / \text{TiCl}_4 (\text{容量}\%) \} \times 100$$

とおいたとき、 $5 \leq xz \leq 50$ の範囲において、 $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_z$ なる化合物を生成しうることを見出した。この生成物は $0.1 \leq x \leq 0.8$, $1.0 \leq z \leq 1.7$ の組成である。一方、立方晶 $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})$ とはB含有量及び結晶構造が異なる。又、 TiB_2 と比べると、Nが多量に固溶されており、 TiB_2 と TiN との固溶体と考えられる。このため 1μ 以上の膜厚となつても組成が均一であつて、しかも耐酸化性が TiB_2 に比較して大巾に改善されている。

$z < 1.0$ では従来のTi(BN)と同様B含有量が制限される。 $z > 1.7$ では耐酸化性が悪化してくる。好ましくは $1.0 \leq z \leq 1.5$ である。

又B含有量 x が $x < 0.1$ では $z > 1.0$ の結晶構造が維持できず、又 $x > 0.8$ を越えると TiB_2 の性質が強くなる。好ましくは $0.3 < x < 0.7$ である。

本発明の $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_z$ は上記で示された範囲でしか生成され得ず、この条件外では立方晶のTi(BN)単独析出あるいは、Ti(BN)と TiB_2 の同時析出が発生する。 $\text{TiN}(\text{BxN}_{1-x})_z$ のコーティング層を Al_2O_3 層の基板とすれば 1μ を越える膜厚でも均一な組成をもつために、微粒の Al_2O_3 層が得られることを見出した。

この $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_z$ 層上では Al_2O_3 層の粒度は x, z に依存し、 $x < 0.1$, $z < 1.0$ では粒度の粗い Al_2O_3 になりやすく、又、 $x > 0.8$, $z > 1.7$ の $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_z$ 層では柱状な Al_2O_3 が成長しやすい。 $0.1 \leq x \leq 0.8$, $1.0 \leq z \leq 1.7$ 、好ましくは $0.3 \leq x \leq 0.7$, $1.0 \leq z \leq 1.5$ の組成の $\text{Ti}(\text{BxN}_{1-x})_z$ 層上で微粒な Al_2O_3 層を生成させることが出来る。

この微粒な Al_2O_3 は、接着強度も良好で、耐摩耗性と靱性に優れている。

本発明は必ずしもCVD法によらなくてもイオンプレーティング、スパッタリング、プラズマCVD等の被覆法を用いても何ら効果は変りがない。

く発明の範囲である。

またTiC層中に微量のOまたはNを入れることも本発明の効果は損わない。同様にTi(BxN_{1-x})_z層中に微量のCまたはOを入れることも本発明の範囲である。

〔実施例 1〕

ISO P₁₀超硬合金(SNMG432)チップをCVD*

*装置内に入れ、1000℃に加熱し、TiCl₄、H₂、CH₄の混合ガス中で2時間TiCを被覆を行ったのち、TiCl₄、BCl₃、H₂、N₂の各々の混合ガス中で窒素化チタンを作成した。これをX線回折及びTiNオージェ電子分析器で調べた結果を表1に合せて示す。

表 1

No	TiCl ₄ (CC/min)	BCl ₃ (CC/min)	H ₂ (CC/min)	N ₂ (CC/min)	Xz	x	z	X線回折
1)	50	20	250	750	1.5	0.25	0.98	Ti(BN)
2)	50	20	750	250	4.5	—	—	TiBN+TiB ₂
3)	20	50	500	500	20	0.7	1.7	Ti(BN) _z
4)	20	50	250	750	10	0.6	1.5	Ti(BN) _z
5)	5	65	500	500	98	0.9	1.9	Ti(BN) _z
6)	0	70	500	500	—	—	—	TiB ₂
7)	70	0	500	500	0	—	—	TiN

これを基板としてAl₂O₃の核生成テストを行つたところ、No. 3, 4が均一な核生成がみられ、2は不均一核生成、6は表面が一部変化していた。

〔実施例 2〕

実施例1と同様の方法にてISOM10超硬合金(形状SNG432)にTiCを4μ被覆した後表2に示す組成のTi(BxN_{1-x})_z層を1.5μ被覆し、実施例1と同様にAl₂O₃を1μ被覆した。

AlCl₃、H₂、CO₂の混合ガス中、1000℃でAl₂O₃を1μ被覆した。これを下記の条件で切削試験を行つた。

	テスト A	テスト B
切削方式	旋削	旋削
被削材	SCM3	SCM3溝材 (第3図)
速度	160m/min	100/min
切込み	2mm	1.5mm
送り	0.36mm/rev	0.20mm/rev
比較法	30分切削し、逃げ面、すくい面摩擦を比較	

結果を表2に示す。

表 2

Ti(BxN _{1-x}) _z 組成	テスト A		テスト B
	V _B ※1	K _T ※2	欠損率
(1) TiN	0.40 mm	0.04 mm	40%
(2) Ti(B _{0.05} N _{0.95}) _{1.0}	0.38	0.04	45
(3) Ti(B _{0.1} N _{0.9}) _{1.0}	0.24	0.05	32
(4) Ti(B _{0.3} N _{0.7}) _{1.2}	0.20	0.05	28
(5) Ti(B _{0.3} N _{0.7}) _{0.9}	0.35	0.05	38
(6) Ti(B _{0.5} N _{0.5}) _{1.2}	0.17	0.05	28
(7) Ti(B _{0.8} N _{0.2}) _{1.0}	0.28	0.05	48
(8) Ti(B _{0.8} N _{0.2}) _{0.8}	0.35	0.05	75

※1: V_B…フランク摩耗 ※2: K_T…クレーター摩耗

(3), (4), (6), (7)のTi(BxN_{1-x})_z層上にコーティングしたAl₂O₃層粒度は、平均0.5μ、最大1μであつた。一方、(2), (5), (8)では平均1~2μであり、(1)では最大μの粒度をもつAl₂O₃層であつた。

〔実施例 3〕

実施例2と同様にしてISOM10超硬合金に表3に示す如きTiCとTi(B_{0.8}N_{0.2})_{1.3}とAl₂O₃を被覆して実施例1と同様の切削試験A, Bを行つて比較した。その結果を表3に示す。

7
表 3

Al ₂ O ₃	Ti(B _{0.6} N _{0.4}) _{1.5}	TiC	テスト A		テスト B
			V _B	K _T	欠損率
1 μ	1 μ	0.2 μ	15分にて欠損		65%
1	1	0.5	0.28 _{μm}	0.10 _{μm}	44
1	1	1.0	0.25	0.09	36
1	1	4.0	0.18	0.05	28
1	1	7.0	0.16	0.05	32
1	1	10.0	0.15	0.05	58
1	1	12.0	0.15	0.05	78
1	0.2	4.0	0.22	0.06	52
1	0.5	4.0	0.20	0.06	25
1	2.5	4.0	0.16	0.05	32
1	4.5	4.0	0.15	0.05	68
0.2	1.0	4.0	10分にて寿命		20
0.5	1.0	4.0	0.28	0.12	26
1.5	1.0	4.0	0.16	0.04	32
2.5	1.0	4.0	0.10	0.02	40
4.0	1.0	4.0	0.08	0.02	72

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.